Münster.1931.Nº 12

Phil. Diss.

PHYSIK.

ÜBER DEN BECQUEREL-EFFEKT.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE DER PHILOSOPHISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU MÜNSTER i. W.

VORGELEGT VON

KARL HOLZ

AUS WETHMAR.

49 29

GEDRUCKT BEI HEINR. & J. LECHTE, EMSDETTEN (WESTF.)

1931

PHYSIK.

ÜBER DEN BECQUEREL-EFFEKT.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE DER PHILOSOPHISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU MÜNSTER i. W.

VORGELEGT VON

KARL HOLZ
AUS WETHMAR.

49 29

GEDRUCKT BEI HEINR. & J. LECHTE, EMSDETTEN (WESTF.

1931

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1930.

Dekan: Professor Dr. Wätjen.

Referent: Professor Dr. G. C. Schmidt.

Meinem lieben Vater
und dem Andenken meiner lieben Mutter.

Jnhaltsverzeichnis.

Seite:

1. Einleitung 1
2. Kritik der vorhandenen Theorien 1
3. Versuchsanordnung 5
4. Versuche mit CuO 6
5. Versuche mit CuS und Cu_2S 9
6. Versuche mit Ag_2S 10
7. Versuche mit CdS 12
8. Schluß 16

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555425_0106

1.
Einleitung.

Trotz der Fülle der Arbeiten, die gerade in den letzten Jahren über den B. E. erschienen sind, kann man kaum behaupten, daß wir der Lösung der Frage nach der Ursache des B. E. wesentlich näher gekommen sind. Das liegt vor allem an unserer ungenügenden Kenntnis über die Oberflächenbeschaffenheit der lichtempfindlichen Elektroden, so daß die meisten Versuche über den B. E. sehr schlecht oder gar nicht reproduzierbar sind. Nur so sind die vielfach sich widersprechenden Versuche der verschiedenen Forscher zu verstehen. Die große Bedeutung, die okkludierte und adsorbierte Gase, sowie Kristallgitterstörungen auf den Elektronenauslösungsprozeß, auf die lichtelektrische Leitfähigkeitsänderung und den Mechanismus photochemischer Reaktionen, die mit dem B. E. in Zusammenhang stehen, haben können, ist seit langem bekannt. Wenn schon im Vakuum mit wohldefinierten Oberflächen zu arbeiten äußerst schwierig ist, so ist diese Bedingung in Elektrolyten kaum zu erfüllen. In den meisten älteren Arbeiten über den B. E. an „reinen" Metallen im sichtbaren Licht ist dieser Umstand nicht berücksichtigt worden. In allen derartigen Fällen ist der Effekt an einer lichtempfindlichen Schicht, die sich in der Luft oder im Elektrolyt auf der Metalloberfläche gebildet hatte, gemessen worden. Dies ist wahrscheinlich auch der Fall bei den Versuchen von Audubert[1]) an Edelmetallen bei Bestrahlung mit einer Wolframlampe, obwohl Audubert einen Effekt der reinen Metalle annimmt. Als Ursache des B. E. werden heute entweder photochemische Reaktionen der lichtempfindlichen Schicht oder lichtelektrische Elektronenausschleuderung aus ihr angenommen.

2.
Kritik der vorhandenen Theorien.

Vor der Entdeckung des Hallwachs-Lenard-Effektes im Jahre 1888 war die photochemische Theorie die allein herrschende. Der erste, der eine umfassende Theorie auf lichtelektrischer Grund-

[1]) Journ. de Phys. 5. 1924 S. 19.
[1]) Journ. de Phys. 6. 1925 S. 313

lage aufstellte, war Goldmann[2]). Er nimmt an, daß das Licht die Ausschleuderung von Elektronen aus der belichteten Elektrodenoberfläche bewirkt und dadurch die Elektrode positiv auflädt. Er wirkt dieser Aufladung durch Änderung des Polarisationsstromes entgegen, die ein Maß für die Aufladungsgeschwindigkeit und dieser proportional ist. Diese Änderung des Polarisationsstromes, die das Potential der Elektrode während der Belichtung konstant hält, nennt er lichtelektrischen Strom. Was Goldmann als Hauptstütze seiner Theorie ansieht, ist der Verlauf der „lichtelektrischen Charakteristik", der Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes $\triangle i$ vom Elektrodenpotential. $\triangle i$ wächst zunächst mit abnehmendem Potential fast linear und erreicht ungefähr beim Potential null einen Sättigungswert, wie es die lichtelektrische Theorie fordert. Gegen diese Theorie lassen sich aber mancherlei Bedenken geltend machen. Zunächst sind die Ströme, die beim B. E. beobachtet werden, von ganz anderer Größenordnung als die lichtelektrische Ströme. Während lichtelektrische Sättigungsströme auch bei sehr intensiver Belichtung kaum über 10^{-7} Amp. hinausgehen und Ströme im spektral zerlegten Licht nur von der Größenordnung 10^{-10} Amp. sind[3]), erreichen die Ströme beim B. E. leicht die Stärke von 10^{-4} Amp. Ströme von dieser Stärke hat Goldmann bei seinen Versuchen gemessen[4]).

Die lichtelektrische Theorie verlangt weiter Abhängigkeit des Grenzpotentials von der Wellenlänge des Lichtes. Diese Abhängigkeit hat van Dyck[5]) gemessen. Er fand, daß der Effekt bei demselben Potential null wurde unabhängig von der Wellenlänge des wirksamen Lichtes. Winther[6]) erklärt dies Ergebnis van Dycks folgendermaßen. Der polarisierende Strom führt die adsorbierten Stoffe, auf deren Wechselwirkung mit der Elektrode der B. E. nach ihm beruht, weg oder macht sie unwirksam. Beim Grenzpotential ist nun diese Inaktivierung eben vollendet, so daß eine Vergrößerung von $h \cdot \nu$ keine weitere Potentialerhöhung bewirken kann. Diese Deutung ist nicht sehr überzeugend; sonst könnte man durch passende Variation der Größen des Produktes Stromstärke · Zeit (Elektrizitätsmenge) bei jedem Potential zwischen dem natürlichen und dem Grenzpotential den Effekt zum Verschwinden bringen, Konstanz der überführten Elektrizitätsmenge vorausgesetzt.

---

[2]) Ann. d. Phys. 44, 849, 1914.

[3]) Gudden, „Lichtelektrische Erscheinungen", Springer, Berlin, 1928 S. 10.

[4]) loc. cit. Seite 889.

[5]) Z. f. phys. Chem. 120, 282—290, 1926.

[6]) Z. f. phys. Chem. 131, 205—213, 1928.

Nicht gut zu verstehen nach der lichtelektrischen Theorie ist ferner die ganz andere spektrale Empfindlichkeit der Becquerel-Elektroden als die derselben Elektroden im Vakuum. Während z. B. CuO nur mit ultravioletter Bestrahlung lichtelektrische Ströme liefert, ist derselbe Stoff als Becquerel-Elektrode noch bis ins Ultrarot empfindlich. Eine im Elektrolyten um so viel geringere Austrittsarbeit anzunehmen, ist kein Grund vorhanden[7]). Unerklärlich nach obiger Theorie ist endlich die Tatsache, daß die bestrahlten Elektroden nicht immer positiv werden. Aber auch die photochemische Theorie in ihrer jetzigen Formulierung und Begründung wird der Mannigfaltigkeit der Versuchsergebnisse keineswegs gerecht. Es ist in den meisten Fällen vor allen Dingen schwierig, bestimmte photochemische Reaktionen, die den B. E. verursachen, zu finden. Die reversiblen Potentialänderungen an sich unempfindlicher Elektroden, die durch bestimmte Gleichgewichtsverschiebungen hervorgerufen werden, wie z. B. die von N. Sasaki[8]) studierte photochemische Reaktion

$$Fe^{\cdot\cdot} + J' \underset{\text{Licht}}{\overset{\text{Dunkel}}{\rightleftharpoons}} Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J$$

bezeichneten Lifschitz und Hooghoudt[9]) nicht als B. E. Ebensowenig sollte man, wie auch Chr. Winther[10]) betont, Potentialänderungen „unangreifbarer" Elektroden, die in einfachen, farblosen Elektrolyten bei ultravioletter Bestrahlung z. B. von Swensson[11]) beobachtet worden sind, als B. E. bezeichnen. Winther bezeichnet Fälle dieser Art, bei denen die Elektrode selbst gar nicht belichtet zu werden braucht, als „photolytischen Volumeffekt". Was die Erklärung des B. E. nach der photochemischen Theorie anbetrifft, so ist man nicht einmal bei dem wohl am häufigsten untersuchten Kupferoxydul zu einer befriedigenden Lösung gekommen. Garrison[12]) findet die Potentialänderung von Cu_2O, das er durch Baden von Kupfer in einer Lösung von $CuCl_2$ — das Kupfer verwandelt sich hierbei in CuCl — und nachheriges Hydrolysieren in strömendem Wasser herstellt, nicht einmal eindeutig. Er erhält bald positive, bald negative Effekte. Als Erklärung nimmt Garrison eine durch das Licht bewirkte Gleichgewichtsverschiebung der Reaktion

[7]) B. Lange (Physikal. Ztschr. 31, 139, 1930) findet, daß die Austrittsarbeit der Elektronen in einem Halbleiter kleiner ist als in Luft. Wie sich Leiter in dieser Hinsicht verhalten, ist unbekannt.

[8]) Z. f. anorg. und allgemeine Chem. 122, 61, 1922.

[9]) Z. f. phys. Chem. 128, 87—109, 1927.

[10]) loc. cit. (6).

[11]) Diss. Upsala 1919.

[12]) Journ. phys. Chem. 601—623, 27, 1923.

$$\underset{\text{fest}}{CuO} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{gelöst}}{Cu_2O} \rightleftharpoons 2\,Cu^{+} + O^{--}$$ an. Diese Reaktion läßt aber die Abhängigkeit des Effektes vom Potential der Elektrode sowie die verschiedene Richtung durchaus unklar. Van Dyck[13]) hat die Versuche Garrisons wiederholt und im Gegensatz zu ihm mit Cu_2O immer einen negativen Effekt erhalten. Bei Bartons[14]) Versuchen mit Cu_2O würde dagegen die Elektrode bei Bestrahlung immer positiver. CuO zeigte bei van Dyck stets positiven Effekt. Die Potentialerhöhung beim Belichten des CuO entsteht nach ihm durch Vergrößerung der Sauerstoffkonzentration nach der Gleichung $CuO + \text{Licht} \longrightarrow Cu + O$. Beim Cu_2O nimmt er wegen der größeren Induktionsperiode nicht primäre Bildung von Sauerstoff an, sondern hält die Gleichungen

$$Cu_2O \longrightarrow CuO + Cu$$
$$2\,Cu + O = Cu_2O$$

für wahrscheinlich. Van Dyck entwickelt auf Grund dieser Gleichungen eine chemische Theorie des B. E. an Kupferoxyd, die die Versuchsergebnisse wohl qualitativ erklärt, aber quantitativ gänzlich versagt, wie er selbst bemerkt. Eine andere Erklärung des B. E. an CuO hat Winther[15]) vorgeschlagen. Er fand, daß eine Kupferoxydelektrode fortwährend Sauerstoff verbraucht, der das Kupfer der Elektrode oxydiert. Da das Potential der CuO-Elektrode nur von dem Sauerstoffdruck an der Elektrode abhängt, so muß man sie nach Winther als eine irreversible Sauerstoffelektrode auffassen. Der Sauerstoffdruck nimmt nach tiefer liegenden Schichten stetig ab. Der B. E. an dieser Elektrode soll nun so zustande kommen, daß durch Bestrahlung der CuO-Elektrode dieselbe leitend wird und dadurch das Gleichgewicht in der Sauerstoffkonzentration der äußeren und inneren Schicht der Elektrode gestört wird. Das niedrige Potential der Kupferelektrode wird dadurch gehoben und das hohe des Kupferoxyds erniedrigt. Diese Theorie setzt wesentlich sehr schlechte Leitfähigkeit im Dunkeln und Erhöhung derselben im Licht voraus. CuO ist aber nach Gudden[16]) nicht wie Winther annimmt ein Isolator, sondern ein verhältnismäßig guter Elektronenleiter. Leitfähigkeitserhöhung ist an ihm noch nicht nachgewiesen, sondern nur an Cu_2O. Der große an CuO beobachtete B. E. kann demnach nicht nach Winthers Theorie erklärt werden. Es gibt somit auch die photochemische Theorie kein klares Bild über das Zustandekommen des B. E. Die folgende Arbeit wurde unternommen, um durch Untersuchung mög-

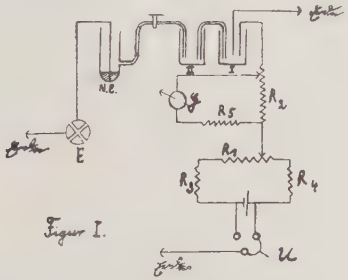
[13]) Z. f. phys. Chem. 127, 249—301, 1927.
[14]) Phys. Rev. 23, 337, 1924.
[15]) Z. f. phys. Chem. 145, 81—96, 1929.
[16]) loc. cit. (3) Seite 186.

lichst chemisch verschiedenartiger Elektroden Regelmäßigkeiten aufzusuchen.

3.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung, die bei sämtlichen Messungen dieselbe blieb, zeigt nachstehende Figur I.



Figur I.

R_1 ist ein Schieberwiderstand von 1100 Ω, R_2, R_3 und R_4 sind Stöpselrheostate von je 10 000 Ω Widerstand. R_5 ist ein Vorschaltwiderstand von 10 700 Ω, der die Empfindlichkeit des Galvanometers G, das einen inneren Widerstand von 1140 Ω und eine Stromempfindlichkeit von 1,27 . 10^{-9} Amp. besaß, herabsetzte. Die Potentialänderung der lichtempfindlichen Elektrode wurde mit dem Quadrantelektrometer E gemessen. Das eine Quadrantenpaar war mit der Kalomelnormalelektrode N. E., das andere mit der Erde verbunden. Die Normalelektrode war mit Spültrichter und Dreiweghahn versehen. Ihr Potential wurde zu + 0,56 Volt angenommen. Die Nadelaufladung des Elektrometers betrug 22,6 Volt. 1 mm Ausschlag entsprach 1,07 Millivolt. Die lichtempfindliche Elektrode, die sich im Leyboldschen Glastrog I befand, war dauernd geerdet. II ist ein Zwischengefäß, das jeweils mit dem Elektrolyten der lichtempfindlichen Zelle I gefüllt wurde. Die Verbindung zwischen I und II stellte eine Glaskapillare her. Verunreinigungen der Normalelektrode durch den Elektrolyten des Gefäßes II brauchte nicht befürchtet zu werden, da bei geschlossenem Hahn gemessen werden konnte. Als Hilfselektrode wurde eine Cu-Elektrode und in Elektrolyten, die mit der Cu-Elektrode reagierten, wie Schwefelwasserstoffwasser und NaHS, eine Zn-Elektrode verwandt. U ist ein Umschalter. Die Lichtquelle war eine 100 Watt-Osramlampe, die an der städtischen Lichtleitung angeschlossen war. Die Entfernung von der lichtempfindlichen Elektrode betrug 18 cm. Die verwendeten Chemikalien „pro analysi" waren von Merck oder von Kahlbaum bezogen. Untersucht wurde hauptsächlich die Abhängigkeit des B. E. vom Elektrolyten und vom Potential der lichtempfindlichen Elektrode bei konstant gehalte-

nem Polarisationsstrom. Dazu wurde von R_1 eine passende Spannung abgezweigt, die die Elektrode auf das gewünschte Potential brachte. Mit Hilfe von R_3 und R_1 konnte die Stärke des Polarisationsstromes, die zwischen 10^{-7} Amp. und 10^{-4} Amp. variierte, genau reguliert werden, indem bei kathodischer Polarisation R_3 eingeschaltet und R_1 ausgeschaltet wurde, während bei anodischer Polarisation das Umgekehrte geschah. Hatte sich das Potential der lichtempfindlichen Elektrode konstant eingestellt, wurde belichtet. Ein Steigen oder Sinken des Polarisationsstromes wurde durch entsprechende Änderung der Abzweigspannung verhindert. Die Konstanz des Polarisationsstromes wurde mit Hilfe des Galvanometers kontrolliert. Das Elektrometer zeigte dann die Potentialänderung der lichtempfindlichen Eektrode an.

4.

Versuche mit CuO.

Die Kupferoxydelektrode wurde durch Erhitzen eines Kupferbleches in der Bunsenflamme bis nahe an den Schmelzpunkt des Kupfers hergestellt. Es bildete sich so eine tiefschwarze, verhältnismäßig dicke Schicht von CuO, die beim Erkalten nicht abbröckelte. Man darf wohl annehmen, daß die wirksame Schicht derartiger Elektroden aus reinem CuO besteht; denn entfernt man durch Biegen der Elektrode die Kupferoxydschicht, so ist diese in ihrer ganzen Dicke schwarz. Erst zwischen der CuO-Schicht und der Kupferelektrode befindet sich eine äußerst dünne Schicht von rotem Cu_2O, bis zu der aber sicher kein Licht mehr gelangte, so daß der Effekt an reinem CuO gemessen wurde. Die Größe der lichtempfindlichen Elektrode betrug ungefähr 0,5 qcm. Eine Meßreihe einer solchen Elektrode in $^1/_{10}$ norm. NaOH gibt Tabelle 1 wieder. (Siehe auch Fig. 2).

Tabelle 1.

CuO in $^1/_{10}$ norm. NaOH, natürl. Potential + 0,300 Volt

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}
+ 0,300	+ 30	0
+ 0,252	+ 62	— 1,9
+ 0,191	+ 107	— 4,1
+ 0,345	+ 9	+ 5,5
+ 0,371	+ 3	+ 9,8

Belichtet wurde jedesmal 1 Minute. Die Potentialänderung hörte jedoch nach dieser Belichtungszeit noch keineswegs auf, sondern dauerte, wie Vorversuche zeigten, $^1/_2$ bis 1 Stunde. Die Geschwindigkeit der Potentialänderung wurde aber nach 1 Minute schon so klein, daß die Belichtung nach dieser Zeit unterbrochen

werden konnte. Die weitere Potentialänderung hat wahrscheinlich nichts mit dem eigentlichen B. E. zu tun, sondern ihre Ursache liegt in Diffusionserscheinungen, oder sehr langsam verlaufenden photochemischen Reaktionen. Das Abklingen des Effektes nach so langer Belichtung geht ebenfalls sehr langsam von statten. Es wurde davon Abstand genommen, den Effekt bei Potentialen, die weit vom natürlichen entfernt liegen, zu untersuchen, da durch den Polarisationsstrom, der bei diesen Potentialen sehr groß ist, Zersetzungserscheinungen der lichtempfindlichen Elektrode sich bemerkbar machen, die ein einwandfreies Messen des Effektes nicht ermöglichen. Am Schlusse obiger Versuche wurde der Effekt noch einmal beim natürlichen Potential + 0,300 Volt bestimmt. Er betrug jetzt + 25 Millivolt, hatte also um 5 Millivolt abgenommen. Dieselbe Elektrode hatte, nachdem sie mit H_2O dest. abgespült worden war, in $^1/_{10}$ norm. Na Cl ein Potential von + 0,428 Volt. Der Lichteffekt betrug + 25 Millivolt. Die Elektrode zeigte folgende Abhängigkeit des Effektes vom Elektrodenpotential. (Siehe auch Fig. 2.)

Tabelle 2.

CuO in $^1/_{10}$ norm NaCl

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisasionsstrom in Amp. 10^{-6}
+ 0,428	+ 25	0
+ 0,373	+ 71	— 3,9
+ 0,321	+ 114	— 5,9
+ 0,439	+ 16	+ 2,7
+ 0,451	+ 10	+ 6,7

Es wurden noch mehrere solcher Meßreihen mit neuen Elektroden in NaOH und NaCl aufgestellt, die alle ein ähnliches Ergebnis hatten. Von der Wiedergabe sehe ich deshalb ab. Mit derselben Elektrode, die schon zu den Versuchen in NaOH und NaCl gedient hatte, wurde noch eine Versuchsreihe in $^1/_{10}$ norm. $Pb(NO_3)_2$ aufgestellt, die ich in Tabelle 3 wiedergebe. (Siehe Figur 2.)

Tabelle 3.

CuO in $^1/_{10}$ norm. Pb $(NO_3)_2$

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}
+ 0,547	+ 35	0
+ 0,572	+ 15	+ 5,3
+ 0,586	+ 8	+ 11,6
+ 0,500	+ 79	— 2,3
+ 0,461	+ 114	— 3,3

Das verwendete $Pb(NO_3)_2$ war von Kahlbaum. Es zeigte bei der Prüfung mit Lackmuspapier deutlich saure Reaktion. Die Empfindlichkeit der Elektrode hatte nach den Versuchen in $Pb(NO_3)_2$ nur sehr wenig abgenommen. Der Effekt betrug am Schlusse der Versuche beim natürlichen Potential noch + 32 Millivolt gegenüber + 35 Millivolt am Anfang derselben. Um möglichst einfache Jonenverhältnisse des angrenzenden Mediums zu haben, wurden noch Versuche in aqua dest. angestellt . Dem aqua dest. brauchte kein Elektrolyt zugesetzt werden, da seine Eigenleitfähigkeit genügte, um die CuO-Elektrode auf die gewünschten Potentiale polarisieren zu können. Zu den Versuchen wurde eine neue Elektrode genommen. Die Versuchsergebnisse zeigt Tabelle 4. (Siehe Figur 2.)

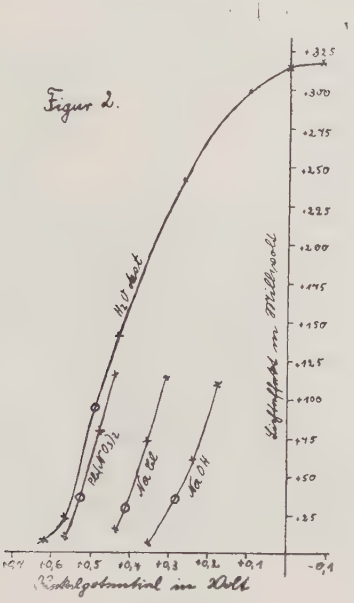
Tabelle 4.

CuO in aqua dest.

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}
+ 0,520	+ 90	0
+ 0,454	+ 131	— 0,2
+ 0,373	+ 201	— 0,4
+ 0,294	+ 242	— 0,8
+ 0,226	+ 269	— 1,1
+ 0,122	+ 300	— 1,6
+ 0,000	+ 317	— 2,8
— 0,079	+ 320	— 4,0
+ 0,568	+ 19	+ 0,3
+ 0,620	+ 6	+ 1,2
+ 0,639	+ 4	+ 2,1

Wegen der geringen Dichte des Polarisationsstromes konnte sogar bis zu negativen Potentialen polarisiert werden, ohne Gefahr zu laufen, daß sich die CuO-Elektrode zersetzte. Wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist, ist der Effekt in aqua dest. erheblich größer als in Elektrolyten. Auffallend ist bei den Versuchen in aqua dest. ferner die geringe Trägheit, die der Effekt zeigt. Sowohl das Anklingen als auch das Abklingen des Effektes geht sehr viel schneller vor sich als in NaOH und NaCl. Die Potentialänderung ist nach einer Belichtungszeit von 1 bis 2 Minuten schon beendet. Auch das Polarisieren auf ein konstantes Potential nimmt viel weniger Zeit in Anspruch. Um den Einfluß von gelöstem Sauerstoff auf den B. E. festzustellen, wurden Versuche in $^1/_{10}$ norm. KOH angestellt unter Hindurchleiten von Luft und Wasserstoff. Der Wasserstoff wurde mit Zink und verdünnter Schwefelsäure im Kippschen Apparate entwickelt. Er wurde in üblicher Weise gereinigt. Das Potential einer CuO-Elektrode, das in $^1/_{10}$ norm. KOH + 0,290 Volt betrug, stieg während des Durchleitens von Wasserstoff auf + 0,382 Volt. Der Lichteffekt betrug

bei diesem Potential + 11 Millivolt. Die entsprechenden Daten sind, wenn Sauerstoff hindurchgeleitet wurde, + 0,394 Volt und der Lichteffekt + 6 Millivolt. Polarisiere ich während des Durchleitens der Gase zu tieferen Potentialen, so ist der Unterschied von Wasserstoff und Sauerstoff auf den B. E. noch geringer. Beim Potential + 0,274 ist der Lichteffekt, wenn ich Wassertoff hindurchleite, + 0,019 Volt, beim Durchleiten von Sauerstoff beträgt er + 0,016 Volt. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des B. E. vom Potential der Elektrode in den untersuchten Lösungen zeigt Figur 2.



5.

Versuche mit CuS und Cu_2S.

Bei den Versuchen mit Kupfersulfid stellte sich die Schwierigkeit heraus, Elektroden mit definiertem B. E. herzustellen. Weder die durch Sulfidierung in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre noch die durch Elektrolyse in einer Natriumsulfidlösung hergestellten Elektroden zeigten eindeutigen Effekt. Das Cu_2S wurde durch Erhitzen des CuS im Wasserstoffstrom auf 500° erhalten. Es zeigte dieselbe Unbestimmtheit des Effektes wie CuS. So wurden Elektroden von CuS und Cu_2S untersucht, die einen positiven und negativen Effekt zeigten als auch solche, die vollständig lichtunempfindlich waren. In NaOH waren sämtliche Elektroden unempfindlich. Dies beruht wahrscheinlich auf einer Oxydation des CuS. Es bildet sich $CuSO_4$, das mit

dem NaOH $Cu(OH)_2$ gibt; nach kurzer Zeit ist nämlich der Elektrolyt von feinverteiltem $Cu(OH)_2$ schwach blau gefärbt. Vielleicht hat überhaupt die Unbestimmtheit des Effektes ihren Grund in der Oxydation des Kupfersulfids. Zur Untersuchung des B. E. ist Kupfersulfid deshalb ungeeignet. Von der Wiedergabe von Versuchsreihen sehe ich ab.

6.

Versuche mit Ag_2S.

Als ziemlich stark lichtempfindlich erwies sich Ag_2S, das bei der Elektrolyse einer Natriumsulfidlösung an einer Silberelektrode als Anode entstand. Eine so hergetellte Elektrode hatte nach gründlichem Abspülen mit aqua dest. in aqua dest. gleich nach dem Eintauchen ein Potential von — 0,030 Volt. Es stieg im Laufe von 5 Stunden bis + 0,550 Volt. Eine zweite Elektrode zeigte anfangs ein Potential von + 0,290 Volt. Nach 1,5 Stunden hatte sie den konstanten Wert + 0,594 Volt erreicht. Das langsame Steigen des Potentials in aqua dest. beruht wahrscheinlich auf einem allmählichen Entweichen von okkludiertem Schwefelwasserstoff aus der Ag_2S-Elektrode. In Schwefelwasserstoffwasser hat nämlich die Ag_2S-Elektrode ein sehr tiefes Potential. Anfangs ist die Konzentration des Schwefelwasserstoffs in der Nähe der Elektrode verhältnismäßig groß. Durch Diffusion gleichen sich die Konzentrationsunterschiede allmählich aus, was ein Steigen des Potentials nach sich zieht. Mit der letzteren Elektrode wurde folgende Versuchsreihe in aqua dest. aufgestellt. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei CuO. Belichtet wurde jedesmal 1 Minute.

Tabelle 5.

(Siehe Figur 3)

Ag_2S in aqua dest.

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisationsstrrm in Amp. 10^{-6}
+ 0,594	— 31	0
+ 0,496	— 7	— 0,7
+ 0,370	— 3	— 3,2
+ 0,270	— 1	— 4,4
+ 0,170	0	— 5,2
+ 0,059	+ 4	— 8,6
— 0,010	+ 4	— 11,76
+ 0,677	— 37	+ 3,3
+ 0,730	— 26	+ 6,6
+ 0,837	— 5	+ 7,7

Ein ganz analoges Verhalten zeigte die Ag_2S-Elektrode in einer Lösung von ½ norm. KNO_3. Das natürliche Potential betrug hierin + 0,585 Volt und der Lichteffekt —35 Millivolt. Den B. E. von Ag_2S-Elektroden in Lösungen von Schwefelwasserstoff, von Natriumsulfid, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$ und NaOH beim natürlichen Potential gibt Tabelle 6. wieder.

Tabelle 6.

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Ag_2S in Lösungen von
— 0,026	— 1	$H_2S + H_2O$
— 0,320	0	NaHS (NaOH ½ n.)
+ 0,670	— 23	Pb $(NO_3)_2$ (1/10 n.)
+ 1,060	0	Ag NO_3 (1/10 n.)
+ 0,457	— 5	Na OH (1/10 n.)

NaHS wurde erhalten durch Einleiten von H_2S in ½ n. NaOH. In Schwefelwasserstoffwasser und NaHS war das Potential der Ag_2S-Elektrode sofort konstant. In H_2O dest. und NaOH stieg es mehrere Stunden, während der B. E. in NaOH mit der Zeit abnahm. Den zeitlichen Verlauf des Potentialanstiegs und die gleichzeitige Abnahme des B. E. in NaOH zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7.

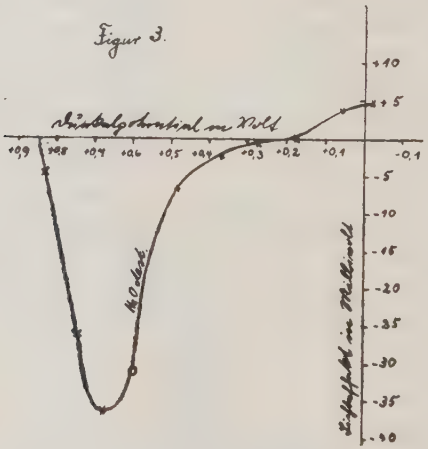
Zeit	Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt
17^{50}	+ 0,240	— 32
17^{53}	+ 0.270	— 20
17^{58}	+ 0,280	— 13
18^{08}	+ 0,290	— 9
18^{43}	+ 0,347	— 6
am nächsten Morgen	+ 0,457	— 5

Die Elektrode mit dem konstanten Potential + 0,457 wurde zu folgender Versuchsreihe benutzt.

Tabelle 8.
Ag_2S in 1/10 n. NaOH.

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}
+ 0,457	— 5	0
+ 0,510	— 1	+ 1,5
+ 0,392	— 3	— 1,5
+ 0,345	— 5	— 3,7
+ 0,255	— 2	— 5,5

Nach dem Ausschalten des + Polarisationsstromes ging das Potential sehr schnell wieder auf den Anfangswert + 0,457 zurück. Unterbrach ich dagegen den negativen Polarisationsstrom, so stieg das Potential nur äußerst langsam wieder auf den Wert + 0,457. Bei + 0,345 war die Geschwindigkeit des Steigens schon unmerklich klein geworden. Es wurde jetzt noch einmal belichtet. Die Elektrode zeigte einen Effekt von — 21 Millivolt gegenüber 5 Millivolt bei geschlossenem Polarisationsstrom. Wurde eine mit der Zeit in NaOH fast unempfindlich gewordene Elektrode mit reduzierenden Substanzen, z. B. Azeton, behandelt, so zeigte diese Elektrode beim erneuten Eintauchen in NaOH dasselbe Potential und denselben Lichteffekt, wie sie gleich nach dem erstmaligen Eintauchen in NaOH hatte. Figur 3 zeigt die graphische Darstellung der Tabelle 5.



7.

Versuche mit CdS.

Die CdS-Elektroden wurden auf dieselbe Weise wie die Ag_2S-Elektroden durch Elektrolyse hergestellt. Die Stromstärke während der Elektrolyse betrug 0,2 Amp. Das Kadmiummetall war von Kahlbaum in Stangen. Es wurde, um eine bequemere Elektrodenform zu haben, zu Platten von circ. 1 mm Dicke ausgewalzt. Eine derartige Elektrode ergab unter denselben Bedingungen wie die früheren Elektroden in aqua dest. folgende Versuchsreihe. (Figur 4.)

Tabelle 9.

CdS in aqua dest.

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}
— 0,064	— 64	0
+ 0,014	— 79	+ 3,5
+ 0,098	— 88	+ 6,6
+ 0,180	— 82	+ 12
+ 0,270	— 63	+ 20
— 0,122	— 18	— 4
— 0,196	— 9	— 7,8
— 0,262	— 6	— 11,4

Nach Beendigung dieser Versuche war die Empfindlichkeit der Elektrode trotz der hohen Dichte des Polarisationsstromes fast dieselbe geblieben. Eine nochmalige Belichtung ergab einen Effekt von — 58 Millivolt. Zu den Versuchen in Schwefelwasserstoffwasser wurde eine neue Elektrode genommen. Sie hatte gleich nach dem Eintauchen ein Potential von — 0,129 Volt und einen Lichteffekt von — 54 Millivolt. Am folgenden Morgen war das Potential bis — 0,060 Volt gestiegen. Der Lichteffekt betrug jetzt — 110 Millivolt. Seine Abhängigkeit vom Elektrodenpotential ist der in aqua dest. ähnlich, wie Tabelle 10 zeigt.

Tabelle 10. (Siehe Figur 4.)

CdS in $H_2O + H_2S$

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}
— 0,060	— 110	0
— 0,156	— 43	— 1
— 0,219	— 18	— 3
+ 0,036	— 190	+ 0,7
+ 0.131	— 248	+ 1,5

Die Belichtungszeit betrug 1 Minute. Im Gegensatze zu Ag_2S ist CdS in Natriumsulfid und sogar in gelbem Natriumpolysulfid stark lichtempfindlich. Die Abhängigkeit des Effektes vom Elektrodenpotential in Lösungen von NaHS gibt Tabelle 11 wieder. Die Elektrode war dieselbe wie bei dem Versuch in $H_2O + H_2S$. Ihre Empfindlichkeit hatte sich nicht geändert.

Tabelle 11. (Siehe Figur 4.)
CdS in NaHS (NaOH 1/2 norm.)

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}
— 0,208	— 69	0
— 0,304	— 14	— 2,6
— 0,182	— 100	+ 1,5
— 0,103	— 143	+ 2,7
+ 0,015	— 138	+ 4

Während der B. E. von Ag_2S in Natronlauge mit der Zeit immer kleiner wird, findet bei CdS genau das Umgekehrte statt. Eine CdS-Elektrode zeigte in 1/10 norm. NaOH folgende zeitliche Veränderung des Potentials und des Lichteffektes.

Tabelle 12.

Zeit	Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt
14^{00}	— 0,387	— 3
14^{05}	— 0,315	— 10
14^{15}	— 0,221	— 58
14^{35}	— 0,179	— 82
15^{35}	— 0,068	— 168
16^{35}	— 0,015	— 209

Bei — 0,015 Volt, wo das Potential noch nicht konstant war, wurde polarisiert. Die Versuchsergebnisse gebe ich in Tabelle 13 wieder.

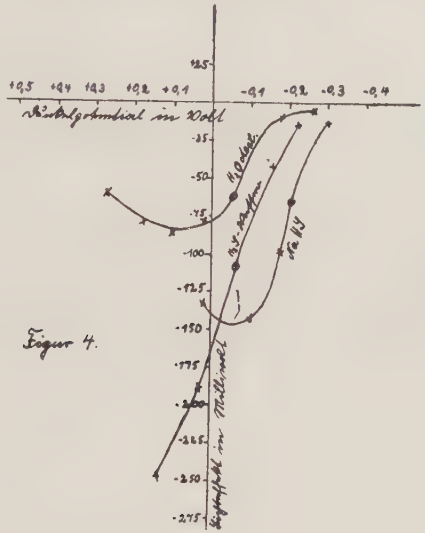
Tabelle 13. (Siehe Figur 5.)
CdS in 1/10 norm. NaOH.

Dunkelpotential in Volt	Lichteffekt in Millivolt	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}
— 0,015	— 209	0
+ 0,075	— 280	+ 1,5
+ 0,176	— 363	+ 3,1
+ 0,275	— 436	+ 4,4
+ 0,407	— 548	+ 6
+ 0,523	— 593	+ 7,3

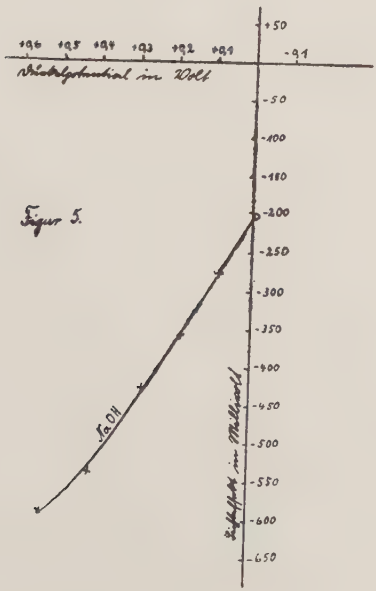
Bei den Potentialen + 0,176 bis + 0,523 wurde 2 Minuten belichtet. Die Geschwindigkeit der Potentialänderung im Lichte wurde erst nach dieser Zeit sehr klein. Um den Einfluß von Schwermetallionen, insbesondere den von Cd-Jonen, auf den Effekt kennen zu lernen, wurden einige Versuche in Lösungen von $Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$ und Na_2SO_4 gemacht. Es ergab sich, daß der Effekt in den genannten Kadmium- und Zinksalzlösungen, die alle 1/1 norm. waren, null war. In Na_2SO_4 (1/1 norm.) zeigte die Elektrode im Lichte eine Potentialänderung von — 26 Millivolt. Wurde hinterher die Elektrode in aqua dest. gebracht, so war auch hierin der Effekt sehr nahe null, trat aber sofort wieder

auf nach Zusatz von einigen cm^3 NaOH, und zwar nach einiger Zeit mit derselben Stärke wie sonst in NaOH.

Den Verlauf der Lichteffekt - Spannungskurve von CdS in aqua dest., Schwefelwasserstoffwasser und Natriumsulfid zeigt Figur 4, den von CdS in NaOH Figur 5.



Figur 4.



Figur 5.

8.

Schluss.

Aus den Versuchen lassen sich keine durchgreifenden Regelmäßigkeiten entnehmen. Schlüsse, die man aus den Versuchen mit der Cu_2O-Elektrode ziehen könnte, werden durch die mit der CdS-Elektrode widerlegt. Unter diesen Umständen halte ich eine Besprechung der einzelnen Beobachtungen für unangebracht und überflüssig. Offenbar ist bei allen Versuchen über den B. E. mindestens ein Faktor, der von ausschlaggebender Bedeutung ist, noch nicht aufgefunden worden.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität zu Münster in Westfalen ausgeführt. Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. G. C. Schmidt, auf dessen Anregung ich die Arbeit ausgeführt habe, sage ich für die reiche Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank.

Lebenslauf.

Am 23. Januar 1906 wurde ich, Karl Holz, als Sohn des Schneidermeisters Karl Holz in Wethmar bei Lünen a. d. Lippe geboren. Ich besuchte 5 Jahre die Volksschule zu Wethmar und seit 1917 das Staatliche Gymnasium zu Dortmund, wo ich 1926 das Reifezeugnis erhielt. Hierauf studierte ich an den Universitäten Graz und Münster i. W. Physik, Chemie und Mathematik.